

**CARBON FIBER COMPOSITE MATERIAL**

Publication number: JP7205310

Publication date: 1995-08-08

Inventor: KAGEYAMA YOSHITAKA; IMAI YOSHITAKA

Applicant: MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: B29C70/10; C08J5/24; B29C70/10; C08J5/24; (IPC1-7):  
B29C70/10; C08J5/24

- european:

Application number: JP19940003745 19940118

Priority number(s): JP19940003745 19940118

**Report a data error here**

**Abstract of JP7205310**

**PURPOSE:** To obtain a carbon fiber composite material excellent in resistance against metal corrosion by specifying the specific resistance of the carbon fiber composite material reinforcing a matrix resin.  
**CONSTITUTION:** The specific resistance of a carbon fiber composite material reinforcing a matrix resin by a carbon fiber is set to  $1.0 \times 10^{-1}$  OMEGA.cm or more. In order to more perfectly prevent the corrosion of a metal material, the specific resistance is pref.  $5.0 \times 10^{-1}$  OMEGA.cm. A high resistance carbon fiber to be used shows strong adhesiveness against a resin even if surface treatment is not especially applied but, by surface treatment due to the oxidation using a chemical soln. such as nitric acid or the like and surface treatment in plasma of gas such as Ar, O<sub>2</sub> or CF<sub>3</sub>, the adhesiveness and dispersibility of the carbon fiber with the matrix resin can be further enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-205310

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 70/10				
C 0 8 J 5/24		7310-4F		
		7310-4F	B 2 9 C 67/ 14	X

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-3745

(22) 出願日 平成6年(1994)1月18日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 景山 義隆

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 今井 義隆

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 炭素繊維複合材料

(57) 【要約】

【目的】 金属腐食に対する抵抗性に優れた炭素繊維複合材料を提供する。

【構成】 炭素繊維でマトリックス樹脂を補強する炭素繊維複合材料において、炭素繊維複合材料の比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である炭素繊維複合材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素繊維でマトリックス樹脂を補強する炭素繊維複合材料において、炭素繊維複合材料の比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることを特徴とする炭素繊維複合材料。

【請求項 2】 炭素繊維の比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の炭素繊維を用いる請求項 1 記載の炭素繊維複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭素繊維複合材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 航空宇宙用途、種々のスポーツ用品、更には橋梁や高層建築物等の土木、建築材料まで様々な分野、用途に炭素繊維で補強された材料が使われている。これは炭素繊維が他の補強繊維に比べ、優れた比弾性率、強度を有し、しかも化学的に極めて安定であり、導電性、耐熱性を有するなど優れた特性を有しているためである。しかしながら、最近航空機等で使用される炭素繊維複合材料と接する金属が電気化学的に腐食し、比較的短時間に強度低下を招いてしまうという問題点が明らかになってきた。これには種々の原因が作用していると考えられるが、その基本となるのは炭素繊維の導電性と酸化還元電位である。即ち、炭素繊維は極めて導電性が良好でその電位は貴金属並みの貴な電位を有しており、これより卑な金属（鉄など）とこの炭素繊維が接触する場合に、水分（特に海水）やジェット燃料等の電解液が介在する場合には、そこに局部電池が形成され、その局部電池作用がその金属腐食の主因となっている。従って金属腐食による強度劣化を防ぐには、炭素繊維の導電性を下げるか、或いは酸化還元電位を卑な電位にするか、または炭素繊維と卑な金属との接触を断つことが考えられる。

【0003】 従来から金属の腐食を防止すべく様々な工夫が試みられている。例えば、電気化学便覧（丸善）に記載の如く、外部から金属に電位を与え、金属の不動態域まで電位をかけて腐食を防ぐ電気防食や、金属もしくは炭素繊維複合材料を高抵抗の塗膜を塗装することにより両者間の外部抵抗を大きくする方法や、更にはインヒビターを添加し、金属の不動態化を促進することにより防食する方法も試みられている。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】 これら従来技術は何れの場合においても、十分な防食効果が得られるものではない。すなわち、電気防食の場合は、実際に電位をかけるのは、サイズ、形状の観点から困難であり、迷走電流の制御也非常に困難である。また電気絶縁性材料で金属材料を被覆することにより複合材料中の炭素繊維と直接に接触するのを避け、絶縁しようとする方法には以下に

示するような欠点がある。

【0005】 ひとつには、広い面積で炭素繊維複合材料と接触する金属材料を絶縁被覆しようとする場合厚みムラが生じやすく、そのため部分的に絶縁層の欠陥部分が生じて炭素繊維複合材料と金属が直接接触し、局部電池の形成による金属腐食が起きることがあげられる。また厚みムラは、得られる炭素繊維複合材料の表面に微細な凹凸を形成し、塗装の仕上げに悪影響を及ぼしかねない。

【0006】 他にも、金属部分と炭素繊維複合材料をリベットやボルトで接続する場合には表面に形成した絶縁膜を破壊してしまうことになる。またこれらを絶縁膜を形成した金属もしくは炭素繊維複合材料を運搬移動したり施工する場合に絶縁層の剥離が生じやすい、等があげられる。

【0007】 またインヒビターによる防食方法は、塗膜の場合と同様の理由から欠点があったし、また、長期的な安定性にも問題があった。炭素繊維複合材料を得るのに際し、上述の不都合による制限が生じない炭素繊維複合材料が望まれるのである。

【0008】 本発明は、これら従来法の如き制約がなく、しかも金属腐食に対する抵抗性に優れた炭素繊維複合材料の提供を課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために以下の手段を採る。すなわち、本発明は、炭素繊維でマトリックス樹脂を補強する炭素繊維複合材料において、炭素繊維複合材料の比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることを特徴とする炭素繊維複合材料である。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の炭素繊維複合材料の比抵抗は  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  あるが、より完全に金属材料の腐食を防ぐには、比抵抗が  $5.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  であることが好ましい。また本発明に使用する炭素繊維の比抵抗は  $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることが好ましいが、炭素繊維複合材料の上記比抵抗を達成するには、炭素繊維の比抵抗が  $0.5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることがより好ましい。また炭素繊維複合材料中の炭素繊維が高体積分率でも、炭素繊維複合材料の比抵抗を十分に高く保つには、炭素繊維の比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であることが更に好ましい。比抵抗が  $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  未満では金属と炭素繊維との接触によるガルバニック腐食が進行しやすい状態となる。

【0011】 以上のように金属と炭素繊維の接触が避けられない場合には、炭素繊維自身の電気特性、特に比抵抗および炭素繊維複合材料中の炭素繊維の体積分率が腐食速度の大小を左右する。言い換えると、炭素繊維複合材料自身の比抵抗が腐食速度の大小を左右することが伺える。従って、本発明に用いることのできる炭素繊維としては、強度特性の発現に優れ、比抵抗を含む要求性能

に対してバランスのとれた特性を有するポリアクリロニトリル系の炭素繊維が好ましい。

【0012】本発明に使用する高抵抗の炭素繊維は特に表面処理を施さなくても、樹脂強固な接着性を示すが、硝酸等の薬液酸化による表面処理、高温空気やオゾン中での表面処理、Ar、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>等のガスのプラズマ中での表面処理、硝酸、硫酸、水酸化ナトリウム、重炭酸塩、硝酸塩、リン酸等の電解液中での電解酸化による表面処理により、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性および分散性の向上を更に図ることができる。また無機、有機の低分子もしくは高分子を浸漬処理、CVD、PVD、電解重合等で炭素繊維表面をコーティングすることによっても接着性、分散性の向上を図れる。特にアミノシランカップリング剤で炭素繊維表面を処理することにより、接着性および分散性の向上を更に図ることができる。

【0013】

【実施例】以下に、実施例に基づいて、より具体的に本発明を説明する。

実施例1～3

ポリアクリロニトリル繊維を原料とし、炭素化焼成温度600、800、900℃、1300℃で処理した炭素繊維(CF)の密度、ストランド強度、ストランド弾性率および比抵抗を表1に示す。表1に示す各種CFとエポキシ樹脂(三菱レイヨン社製#340)を用いて一次元配向の各種炭素繊維複合材料を得た。そのときの複合材料中の炭素繊維の体積分率はいずれも60%になるようコントロールした。その炭素繊維複合材料の比抵抗を表2に示す。また表3には、実施例1～3及び比較例1の炭素繊維複合材料を一方の電極とし、鉄をその対極としてセルを組み、電解液として3%のNaCl水溶液に浸漬した時に流れる腐食電流を測定した結果を示す。この腐食電流が大きいほど腐食のスピードが早いと見ることが出来る。

【0014】

【表1】

No.	焼成温度 (℃)	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	比抵抗 (Ω・cm)
実施例1に 用いたCF	600	102	$1.7 \times 10^4$
実施例2に 用いたCF	800	230	$1.2 \times 10^4$
実施例3に 用いたCF	900	271	$1.2 \times 10^{-1}$
比較例1に 用いたCF	1300	450	$2.0 \times 10^{-3}$

20 【0015】

【表2】

No.	比抵抗 (Ω・cm)
実施例1	$5.8 \times 10^3$
実施例2	$4.5 \times 10^0$
実施例3	$6.0 \times 10^{-1}$
比較例1	$5.3 \times 10^{-1}$

【0016】

【表3】

No.	電 流 値 ( $\mu A/cm^2$ )
実施例 1	0.03
実施例 2	0.1
実施例 3	1.7
比較例 1	123.3

(4)

特開平 7-205310

6

{0017}

【発明の効果】上述のように構成された本発明の炭素繊維複合材料は、金属と接触しても、ガルバニック腐食が進行しにくく、したがって金属の腐食による強度低下を確実に抑制し、しかも経時変化なく、腐食を抑えることが可能である。

10